

6-2 汚泥肥料中のひ素測定

— 共同試験成績 —

浅尾直紀^{1,(2)}, 井塚進次郎¹, 引地典雄^{1,(3)}

キーワード ひ素, 汚泥肥料, 原子吸光光度法, 水素化物発生装置, 共同試験

1. はじめに

平成 11 年に肥料取締法¹⁾が改正され, 特殊肥料であった汚泥肥料及び汚泥発酵肥料が普通肥料となり, 国の登録を受けることとなった。また, 同時に制定された環境 2 法^{2, 3)}により, 家畜排泄物の適正管理及び有効利用が促進されることとなった。さらに近年, 食品リサイクル法⁴⁾及びリサイクル法⁵⁾により, 下水, し尿及び食品工場の廃水などの汚泥のリサイクルの気運が進み, 汚泥肥料が普通肥料として登録される件数が増大している。そのため, 当所においては汚泥肥料の検査点数が増加することとなった。肥料分析法⁶⁾においてひ素を定量する際には, 試料の分解に要する時間が 6 時間と規定されているため, 設備に限りがあり, 多検体を同時に分解することは困難であった。

汚泥肥料中のひ素測定の迅速化のため, 肥料分析法, 飼料分析基準⁷⁾及び底質調査方法⁸⁾による汚泥肥料中のひ素定量値及び分解時間の比較を行った結果, 飼料分析基準は肥料分析法の定量値と相関が高く, 分解時間を約 3 時間短縮できることが確認できた⁹⁾。この飼料分析基準によるひ素全量試験法について, 繰返し性, 定量下限の確認等の ISO/IEC 17025¹⁰⁾で要求されている試験室内の妥当性確認の試験を実施し, 満足する結果が得られた⁹⁾。更に同基準の要求事項である試験所間の比較試験について, IUPAC の共同試験プロトコル¹¹⁾を参考に汚泥肥料中のひ素試験法の共同試験を実施し, 試験室間再現精度を調査したので, その概要を報告する。

2. 材料及び方法

1) 試料の採取, 調製等

市販の下水汚泥肥料, し尿汚泥肥料, 工業汚泥肥料, 焼成汚泥肥料及び汚泥発酵肥料(計 5 点)を試験品として収集し, 冷蔵庫に保管した。試験品を 65°C で 24 時間乾燥し, 目開き 500 µm のふるいを全通するように粉砕し, よく混合した。混合された試料約 10 g をビニール袋に入れ, ヒートシールして分析試料とした。一対のブラインド試料を提供するため, それぞれの汚泥肥料の分析用試料の容器に 2 系列の番号のラベルを付けた。分析用試料(10 点)を参加試験室に送付した。

2) 装置

分解装置はガスバーナーにより加熱する砂浴を用いた。砂浴の温度は放射温度計で測定し, 規定の温度範囲になるようガス量及びけい砂の量を調整した。

¹ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター仙台センター

² (現)独立行政法人農林水産消費安全技術センター肥飼料安全検査部

³ (現)農林水産省消費・安全局農産安全管理課

水素化物発生装置付原子吸光分析装置は各試験室に設置されている装置を使用した。

3) 試料溶液の調製

分析試料 2.00 g をトルビーカー100～300 mL にとり、硝酸約 10 mL 及び硫酸 5 mL を加え、時計皿で覆い、一夜放置した。砂浴上で穏やかに 30 分加熱(170～220℃)し、泡が生じなくなつてから強熱した(300～380℃)。放冷後、過塩素酸約 5 mL を加え、砂浴上で2～3 時間加熱(300～380℃)し、更に時計皿をはずすか又ははずらして液量が 2 mL 以下になるまで加熱して濃縮した。放冷後、塩酸(1+10)5 mL 及び水 20 mL を加え、加温して溶かし、水で全量フラスコ 100 mL に移し、標線まで水を加え、ろ紙3種でろ過して試料溶液とした。

なお、試料溶液の調製にあたり、空のトルビーカーを用いて同様の操作を実施し、空試験溶液を調製した。(図 1)

4) ひ素の測定

ひ素の測定にあたっては、各試験室の水素化物発生装置付原子吸光分析装置の操作方法に従った。

なお、サーモエレクトロン製水素化物発生装置(HYD-10U)付き原子吸光分析装置(SOLAAR S2)を用いた場合の測定の一例を次に示した。原子吸光分析装置に連結した水素化物発生装置に水素化ほう素ナトリウム試液、40(w/v)%よう化カリウム溶液、塩酸(1+1)及び試料溶液を設置し、各溶液を混合、反応させ、発生した水素化ひ素の吸光度(波長 193.7 nm)を測定した。

5) 共同試験用試料の均質性確認

IUPAC/ISO/AOAC の技能試験プロトコル¹²⁾の均質性試験に従い、各系列の分析用試料からそれぞれ 10 試料を抜き取り、各試料につき 2 点併行で 3)～4)に従って分析した。

6) 共同試験

次の 12 試験室において、送付した 10 試料を 3)～4)に従って共同試験を実施した。

- ・ 株式会社イズミテック
- ・ 株式会社環境衛生科学研究所
- ・ 東レテクノ株式会社 環境科学技術部
- ・ 日本重化学工業株式会社 高岡事業所
- ・ 財団法人日本肥糧検定協会
- ・ 独立行政法人農林水産消費安全技術センター 本部肥飼料安全検査部、札幌センター、仙台センター、名古屋センター、神戸センター大阪事務所及び福岡センター
- ・ 北海道三井化学株式会社 分析センター

(50 音順)

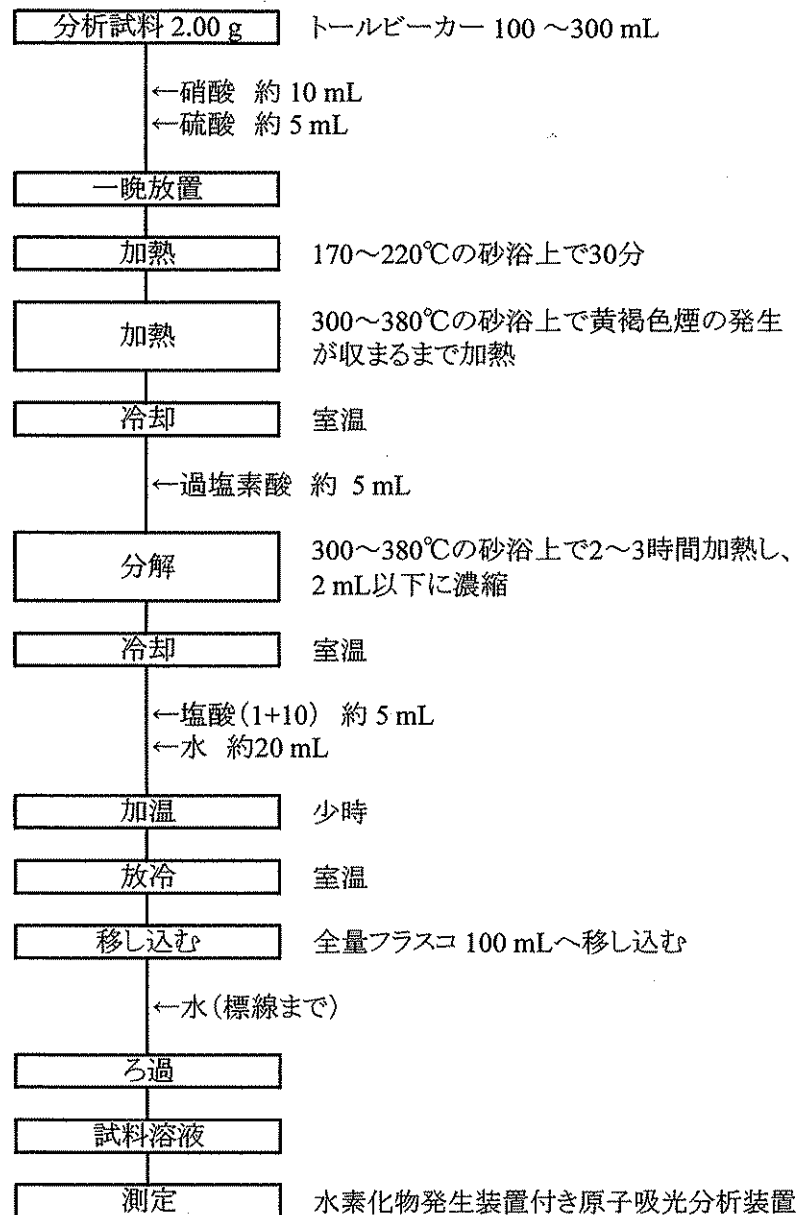


図1 汚泥肥料中のひ素法のフローシート

3. 結果及び考察

1) 共同試験用試料の均質性確認

均質性試験の成績及び繰り返し2回×10試料の一元配置による分散分析から得られた統計量を表1に示した。いずれの試料においても、F値が $F(9,10;0.05)$ を下回ったことから、有意水準5%において試料間に有意な差は認められなかった¹²⁾。また、試料間の相対標準偏差は0.9~7.9%であり、全ての分析用試料が共同試験に用いることができる均質性を有していることを確認した。

表1 ひ素の均質性確認試験の結果

肥料の種類	平均定量値 ¹⁾ (mg/kg)	相対標準偏差 ²⁾ (%)	F値 ³⁾	F値限界 ⁴⁾
下水汚泥肥料	7.67	0.9	1.99	3.02
し尿汚泥肥料	4.73	3.2	0.40	3.02
工業汚泥肥料	0.621	7.9	1.67	3.02
焼成汚泥肥料	5.31	4.3	0.28	3.02
汚泥発酵肥料	1.24	2.4	1.14	3.02

1) 10試料2点併行分析の総平均定量値

2) 試料間の相対標準偏差

3) 一元配置分散分析により算出された分散比

4) F(9,10;0.05)

2) 共同試験成績及び外れ値検定

各試験室から報告された共同試験成績並びに使用された水素化物発生装置及び原子吸光分析装置を表2及び表3に示した。各系列の分析試料の試験結果をIUPACの共同試験プロトコル^{11, 13)}に従って統計処理した。試験成績の外れ値を検出するためにCochranの検定及びGrubbsの検定を実施したところ、12試験室の試験成績のうち下水汚泥肥料で1試験室、し尿汚泥肥料で2試験室及び汚泥発酵肥料で2試験室の試験成績が外れ値と判別された。

3) 併行精度及び室間再現精度

外れ値を除外した試験成績より算出した平均値、室内繰返しの精度(相対標準偏差(RSD_r))及びHorRat値(Ho_r)並びに室間再現の精度(相対標準偏差(RSD_R))及びHorRat値(Ho_R)を表4に示した。HorRat値は分析方法の精度の評価をするために用いられており、 Ho_r は $RSD_r/RSD_r(P)$ 及び Ho_R は $RSD_R/RSD_R(P)$ により求められる。なお、 $RSD_R(P)$ は平均定量値からHorwitz式¹⁴⁾により求め、 $RSD_r(P)$ はHorwitz式に係数(5/8)を乗じて求めた^{15, 16)}。外れ値を除外した試験結果の RSD_r 及び RSD_R は3.5~6.1%及び7.0~19.7%であり、 Ho_r 及び Ho_R は0.46~0.63及び0.55~1.15であであり、いずれも2を下回っていた¹⁷⁾。

4. まとめ

12試験室において5銘柄(10点)の汚泥肥料を用いてひ素の共同試験を実施し、本分析法の評価を行った。その結果、室間再現精度(相対標準偏差)は7.0~19.7%であった。また、その評価に用いるHorRat値は0.55~1.15であり、2を下回っていた。このことから、試験所間の比較による本分析法の室間再現精度は満足する成績であった。

既報により測定範囲、公定法との整合性等が検討されており、本試験法は汚泥肥料中のひ素測定に用いることができる十分な性能を有することが確認された。このことから、2007年度肥料等技術検討会の審議を受け、本試験法は肥料等試験法(2008)に収載された¹⁸⁾。

表2 汚泥肥料中のひ素の共同試験成績

(mg/kg)

試験室 ¹⁾	下水汚泥肥料		し尿汚泥肥料		工業汚泥肥料	
	A	7.57	7.53	4.73	4.60	0.646
B	6.85	6.34	3.65	4.41	0.667	0.654
C	6.83	6.83	4.63	4.87	0.605	0.670
D	6.51	7.02	4.79	4.59	0.796	0.796
E	6.41	6.57	3.72	4.18	0.401	0.489
F	6.94	6.89	4.36	4.49	0.694	0.777
G	5.32	5.60	3.55 ³⁾	3.24 ³⁾	0.779	0.705
H	5.92	6.05	4.21	4.08	0.618	0.631
I	6.85	6.61	4.17	4.32	0.642	0.695
J	5.38	5.32	4.38	4.31	0.790	0.790
K	5.59	6.21	3.08 ³⁾	2.52 ³⁾	0.432	0.375
L	6.97 ²⁾	5.60 ²⁾	4.45	4.17	0.595	0.593

試験室	焼成汚泥肥料		汚泥発酵肥料	
	A	5.96	5.71	1.26
B	5.33	4.84	1.33	1.23
C	5.81	5.12	1.29	1.33
D	4.72	4.66	1.88 ²⁾	1.38 ²⁾
E	4.59	4.98	1.02	0.99
F	5.42	5.26	1.26	1.30
G	5.62	5.69	1.03	1.00
H	4.87	5.00	1.12	1.38
I	4.66	4.87	1.29	1.20
J	4.87	4.81	1.50	1.36
K	4.24	4.23	0.552 ³⁾	0.576 ³⁾
L	5.44	5.31	1.21	1.18

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) Cochranテストによる外れ値

3) Grubbsテストによる外れ値

表3 共同試験に用いた水素化物発生装置付き原子吸光分析装置

試験室 ¹⁾	水素化物発生装置型式	原子吸光分析装置型式	製造メーカー
A	HYD-10U	SOLAAR S2	サーモエレクトロン
B	HYD-10	SOLAAR M5	日本ジャーレル・アッシュ
C	HFS-3型	Z-5300	日立製作所
D	HFS-3型	Z-5010	日立製作所
E	HYD-10U	SOLAAR M5	日本ジャーレル・アッシュ
F	HVG-1	AA-6800	島津製作所
G	HFS-2型	Z-8100	日立製作所
H	HYD-10	AA855	日本ジャーレル・アッシュ
I	HVG-1	AA-6700F	島津製作所
J	HVG-1	AA-6800	島津製作所
K	HVG-1	AA-6800	島津製作所
L		Optima 4300DV ²⁾	パーキンエルマー

1) 共同試験に参加した試験室の記号(順不同)

2) ICP-AES

表4 共同試験成績の解析結果

試料の種類	試験室数 ¹⁾	平均値 ²⁾ (mg/kg)	RSD _r ³⁾ (%)	RSD _R ⁴⁾ (%)	Ho _r ⁵⁾	Ho _R ⁶⁾
下水汚泥肥料	11	6.42	3.5	10.7	0.46	0.89
し尿汚泥肥料	10	4.62	4.9	7.0	0.62	0.55
工業汚泥肥料	12	0.632	5.7	19.7	0.53	1.15
焼成汚泥肥料	12	5.08	4.1	9.5	0.52	0.76
汚泥発酵肥料	10	1.23	6.1	11.4	0.63	0.74

- 1) 解析に用いた試験室数
- 2) 総平均値 (n =試験室数×繰返し数(2))
- 3) 室内繰返し精度(標準偏差)
- 4) 室間再現精度(標準偏差)
- 5) 室内繰返しHorRat値
- 6) 室間再現繰返しHorRat値

謝 辞

共同試験にご協力頂いた株式会社イズミテック, 株式会社環境衛生科学研究所, 東レテクノ株式会社環境科学技術部, 日本重化学工業株式会社高岡事業所及び財団法人日本肥糧検定協会本部の各位に謝意を表します。

文 献

- 1) 肥料取締法:改正平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 111 号 (1999)
- 2) 持続性の高い農業生産方式の導入の促進に関する法律:平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 110 号 (1999)
- 3) 家畜排せつ物の管理の適正化及び利用の促進に関する法律:平成 11 年 7 月 28 日, 法律第 112 号 (1999)
- 4) 食品循環資源の再生利用等の促進に関する法律:平成 12 年 6 月 7 日, 法律第 116 号 (2000)
- 5) 資源の有効な利用の促進に関する法律:平成 3 年 4 月 26 日, 法律第 48 号 (1991)
- 6) 農林水産省農業環境技術研究所:肥料分析法(1992 年版), p.132~136, 日本肥糧検定協会, 東京 (1992)
- 7) 農林水産省畜産局長通知:飼料分析基準の制定について, 平成 7 年 11 月 15 日, 7 畜 B 第 1660 号 (1995)
- 8) 環境省環境管理局水環境部水環境管理課:底質調査方法, p.140~144 (2001)
<<http://db-out.nies.go.jp/emdb/pdfs/water/teisitutyousa/0103teisitutyousahouhou.pdf>>
- 9) 浅尾直紀, 井塚進次郎, 齊木雅一:汚泥肥料中のひ素測定 ー分解方法の改良ー, 肥料研究報告, 1, 74~81, (2008)
- 10) ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. (2005)
- 11) Horwitz, W.: Protocol for the Design, Conduct and Interpretation of Method-Performance Studies, Pure & Appl. Chem., 67 (2), 331~343 (1995)
- 12) Thompson, M., Rellison, S., Wood, R.: The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemical Laboratories, Pure & Appl. Chem., 78 (1), 145~196 (2006)
- 13) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix D: Guideline for Collaborative Study

Procedures To Validate Characteristics of a Method of Analysis, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)

- 14) Thompson, M.: Recent trends in inter-laboratory precision at ppb and sub-ppb concentrations in relation to fitness for purpose criteria in proficiency testing, *Analyst*, **125**, 385-386 (2000)
- 15) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS Appendix E: Laboratory Quality Assurance, AOAC INTERNATIONAL, Gaithersburg (2000)
- 16) Horwitz, W., Kamps, L.R., Boyer, K.W.: Quality control. Quality assurance in the analysis of foods for trace constituents, *J. AOAC Int.*, **63** (6), 1344-1354 (1980)
- 17) Codex Alimentarius: "Recommendation for a checklist of information required to evaluate method of analysis and submitted to the Codex Committee on Method of Analysis and Sampling for endorsement", Vol.13, p.129 (1994)
- 18) 農林水産消費安全技術センター (FAMIC): 肥料等試験法 (2008)
<http://www.famic.go.jp/ffis/fert/bunseki/sub9_shiken2008.html>

Determination of Arsenic in Sludge Fertilizer by Atomic Absorption Spectrometry: A Collaborative Study

Naoki ASAO^{1, (2)}, Shinjiro IDUKA¹ and Norio HIKICHI^{2, (3)}

¹ Food and Agricultural Materials Inspection Center, Sendai Regional Center

² (Now) Food and Agricultural Materials Inspection Center, Fertilizer and Feed Inspection Department

³ (Now) Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries, Food Safety and Consumer Affairs Bureau, Plant Product Safety Division

A collaborative study was conducted on the atomic absorption spectrometry method for determination of arsenic in sludge fertilizer in order to obtain interlaboratory validation data. An open digestion with nitric acid-sulfuric acid at 170~220°C and perchloric acid at 300°C were used to solubilize arsenic in a sample, followed by procedures using an atomic absorption spectrometer connected with a reduced arsenic hydride vapor producing device. The study involved 12 participants representing official control and research institutes. 5 kinds of sludge fertilizer which was contaminated naturally by arsenic were used as test samples. The samples were analyzed as blind duplicates. Mean values reported range from 0.632 to 6.42 mg/kg for each kind of sludge fertilizer. The relative standard deviation (RSD_r) for repeatability in analyses ranged from 3.5 to 6.1%. The relative standard deviation (RSD_R) for reproducibility in analyses ranged from 7.0 to 19.7%. The HorRat values ($RSD_R/\text{predicted } RSD_R$) ranged from 0.55 to 1.15. These results indicated that this method has acceptable precision.

Key words arsenic, sludge fertilizer, producing the arsenic hydride vapor by reduction,
atomic absorption spectrometry, collaborative study

(Research Report of Fertilizer, 1, 82~89, 2008)